

⑯ 日本国特許庁 (JP)  
⑰ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭59—142849

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 23/58  
B 01 D 53/36

識別記号  
104

序内整理番号  
7624—4G  
A 7404—4D

⑯ 公開 昭和59年(1984)8月16日  
発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 19 頁)

⑯ 廃棄物制御用の二重に促進された白金族金属  
触媒

⑰ 特 願 昭58—234440

⑰ 出 願 昭58(1983)12月14日

優先権主張 ⑯ 1983年1月26日 ⑯ 米国(US)  
⑯ 461119

⑰ 発明者 グワン・キム  
アメリカ合衆国メリーランド州  
20832オルニー・クローバーハ  
ルレイン18917

⑰ 発明者 マイケル・バンス・アーネスト  
アメリカ合衆国メリーランド州  
21228ケイトンズビル・ロック  
ウエルアベニュー2014

⑰ 出願人 ダブリュー・アール・グレイス  
・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
10036ニューヨーク・アベニュー  
一オブザアメリカズ1114

⑰ 代理人 弁理士 小田島平吉

明細書

1. [発明の名称]

廃棄物制御用の二重に促進された白金族金属  
触媒

2. [特許請求の範囲]

1. a) 焼成した又は活性化したアルミナ担体にセリウム塩溶液を含浸させ;
- b) この含浸させた担体を風乾及び空気焼成してセリア含浸の担体を調製し;
- c) セリア含浸の担体に、貴金属及び少くとも1種のアルカリ金属を有する溶液を約250℃以下の温度で含浸させて触媒を製造し;
- d) 触媒を約100～150℃の温度で風乾し;そして
- e) この触媒を約250～550℃の温度下に水素で活性化する、工程を含んでなる、自動車の放出物の制御のためにスリーウェイ触媒として用いるのに適当な触媒の製造法。

2. 工程(a)の焼成したアルミナを約950～1050℃の温度で焼成し、また工程(b)が約100～150℃の温度での乾燥、続いて約500～800℃の温度での空気焼成を含んでなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 工程(a)の焼成したアルミナを約300～600℃の温度で焼成し、また工程(b)が約100～150℃の温度での乾燥、続いて約950～1050℃の温度での空気焼成を含んでなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 工程(e)での活性化を約400℃の温度で約1時間行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 含浸させたセリアの量が約1～10重量%のCeO<sub>2</sub>である特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 含浸させたセリアの量が約2～6重量%のCeO<sub>2</sub>である特許請求の範囲第5項記載の方法。

7. 酸化物M<sub>2</sub>Oとして表現されるアルカリ金属が約5重量%までの有効量で存在する特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 工程(c)の貴金属がスルフィト錯体イオンの形で与えられる特許請求の範囲第1項記載の方法。
9. 工程(c)の含浸を多段式含浸で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。
10. 担体がアルミナペレットである特許請求の範囲第1項記載の方法。
11. 担体がアルミナ粉末である特許請求の範囲第1項記載の方法。
12. アルカリ金属がナトリウムである特許請求の範囲第1項記載の方法。
13. 貴金属が白金、パラジウム、ロジウム又はこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。
14. 白金及びパラジウムの双方が存在する特許請求の範囲第13項記載の方法。
15. 特許請求の範囲第1項記載の方法で製造した触媒。
16. a) 焼成した又は活性化したアルミナ担体に

- CeO<sub>2</sub>である特許請求の範囲第18項記載の方法。
20. 含浸させたりチアの量が約5重量%までのLi<sub>2</sub>Oである特許請求の範囲第16項記載の方法。
21. 含浸させたりチアの量が約0.5~3重量%のLi<sub>2</sub>Oである特許請求の範囲第20項記載の方法。
22. 工程(c)の貴金属がスルフィト錯体イオンの形で与えられる特許請求の範囲第16項記載の方法。
23. 工程(c)の含浸を多段式含浸で行なう特許請求の範囲第16項記載の方法。
24. 担体がアルミナペレットである特許請求の範囲第16項記載の方法。
25. 担体がアルミナ粉末である特許請求の範囲第16項記載の方法。
26. 特許請求の範囲第16項記載の方法で製造した触媒。

- セリウム塩及びリチウム塩を含む溶液を含浸させ:  
b) この含浸させた担体を風乾及び空気焼成してセリアーリチア含浸の担体を調製し:  
c) セリアーリチア含浸の担体に、貴金属を有する溶液を含浸させて触媒を製造し:  
d) 触媒を約100~150℃の温度で風乾し:  
そして  
e) この触媒を約250~550℃の温度下に水素で活性化する。  
工程を含んでなる、自動車の放出物の制御のためにスリーウェイ触媒として用いるのに適当な触媒の製造法。
17. 工程(e)での活性化を約400℃の温度で約1時間行なう特許請求の範囲第16項記載の方法。
18. 含浸させたセリアの量が約1~10重量%のCeO<sub>2</sub>である特許請求の範囲第16項記載の方法。
19. 含浸させたセリアの量が約2~6重量%の

27. 約2~6重量%の促進剤としてのセリア、約5重量%までの促進剤としてのアルカリ金属酸化物、及び触媒的に有効量の貴金属を含浸して有するアルミナ担体を含んでなり、但し該貴金属がSnCl<sub>4</sub>溶液着色法で測定した時アルミナ担体に300ミクロンより浅い距離まで侵入していることを含んでなる自動車の放出物の制御のためにスリーウェイ触媒として用いるのに適当な触媒。
28. アルカリ金属酸化物がNa<sub>2</sub>Oである特許請求の範囲第27項記載の触媒。
29. アルカリ金属酸化物がLi<sub>2</sub>Oである特許請求の範囲第27項記載の触媒。

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は、自動車放出ガスの制御に対するスリーウェイ触媒(three-way catalyst)として用いるのに適当な触媒の製造法及びその製造される触媒に関する。

コンピューターで制御された系を用いてさえも、自動車排気からのHC、CO及びNO<sub>x</sub>の放出を

同時に制御するために、現在の単一床を用いることの成功率は、大きいスリーウェイ触媒(TWC)の「ウインドウ(window)」を有するTWCをいかに成功裏に設計するかに大きく依存している。TWCウインドウの寸法は富側(rich side)(O<sub>2</sub>不足)におけるCOの転化及び貧側(lean side)(O<sub>2</sub>過剰)におけるNO<sub>x</sub>の転化によって主に決定されるから、これらの転化を高める適当な促進剤は触媒コンバーターの性能をかなり改善するであろう。

富条件における自動車排気ガスからのCOの除去は、ウォーターガス・シフト(WGS)反応、CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>、に対する触媒効率に非常に依存する。WGS反応が、適度に堿基性であるが、強ルイス酸でもあるセリアで促進した時、担持されたPt族金属のTWC上において実質的に高揚されるということは公知である(G. Kim, "Ceria-Promoted Three-Way Catalysts for Auto Exhaust Emission

Control", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21, 267 (1982)。またClyde L. Aldridge の米国特許第3755556号及びMarnell A. Segura らの米国特許第4054644号からは、WGS反応が強力な堿基であるアルカリ金属又はアルカリ土類金属の存在によって促進できることも公知である。Maselli 及びErnest の米国特許第3903020号及びHindin 及びDettling の米国特許第3993572号によって教示されている如きセリアで促進された触媒は、自動車の排気ガス放出物の制御のために使用されてきた。Baresel, Scharner 及びHuth の米国特許第4140749号及び第91回AICHE国際会議(Detroit, Michigan, 1981年8月)で発表されたBarber, Lostaglio 及びShukis の"Three Way Catalysts: Screening for Wide Window Performance"に教示されている如きアルカリ金属で促進された触媒も、自動車の排気ガス放出物の制御

に導入してきた。しかしながら、アルカリ金属とセリアの両方と一緒に用いる触媒は殆んど試みられていない。

アルカリ金属をセリアと共に使用する唯一の刊行物は、トヨタ自動車による1980年1月18日付けの特公昭55-4130号の"自動車排気ガスの清浄触媒"である。これの意図した問題点は、主に白金である触媒の低温性能を改良することであった。言いかえると、それは触媒のウォームアップ(warm-up)特性を改良することと丁度関連したものであった。セリアの添加は随意であると言われ、アルカリ金属のいずれが好適であるかが示されていない。行なった試験は、50%転化に対する温度を測定するだけという穢やかな条件下での試験であった。この特許人は、実質的な期間運転した後に良好に働く触媒を製造する間に意をとめていなかった。彼らは定常状態での転化効率を測定しておらず、また促進劣化試験法のいずれをも使用していない。また彼らは、有

物を高程度で含有する燃料を用いる代りに、多槽装置中で30時間劣化した触媒に対して市販から入手される市販の無鉛ガソリンを使用した。従って彼らの結果は、更に30時間以上劣化した後の触媒に期待される性能を予測することができない。50%転化に対する温度の低下した触媒が定常条件下に必ずしも高転化率を示さないということを指摘しなければならない。下記の実施例で示されるように、本発明に従って製造される触媒は、このトヨタの開示に従って製造した触媒に比べて優れた定常状態での性能を示す。

本発明の目的は、十分長期間劣化した後に良好な定常状態の効率を有する自動車の放出物の制御に対するスリーウェイ触媒として使用するのに適当な非常に耐久性のある触媒を製造する方法を提供することである。

本発明の更なる目的は、自動車の放出物の制御に使用した時に良好な定常状態効率を与えるために貴金属の効果的な添加を可能にするように、セ

リアとアルカリ金属とで二重に促進された触媒を製造することである。

本発明の更なる目的は、セリアを最初に担体に付着させ、続いてアルカリ金属及び1種又はそれ以上の貴金属を添加するという自動車放出物のスリーウェイ触媒として使用するのに適当な触媒の製造法を提供することである。

本発明の更なる目的は、セリア及びリチアを最初に担体に付着させ、続いて1種又はそれ以上の貴金属を添加するという自動車放出物のスリーウェイ触媒として使用するのに適当な触媒の製造法を提供することである。

これらの及び他の目的は本発明の以下の記述によって明らかになるであろう。

自動車放出物の制御に対するスリーウェイ触媒として用いるのに適当な触媒は、セリア及びアルカリ金属酸化物の促進剤及び触媒の貴金属成分を特定の順序で添加することにより、両促進剤で二重に促進された担体から製造される。本発明の広

い観点では、セリアを適用した後に、アルカリ金属成分を貴金属と一緒に添加する。言いかえると、最初にセリアを例えば塩の形で担体に適用する。例えば硝酸セリウムを水溶液として適用し、次いで含浸した担体を焼成してセリアの付着物を生成させる。続いて貴金属を含む溶液をセリアで促進された担体に適用する。この時、アルカリ金属成分も適用することができる。続く昇温活性化後、アルカリ金属成分をアルカリ金属酸化物に転化し、貴金属をその金属形又は酸化物形に転化する。

本発明の更なる観点は、リチウムをアルカリ金属促進剤として選択する時、それをセリア促進剤と一緒に担体に適用できることである。次いで担体を焼成してセリア及びリチア促進剤を生成させた後、貴金属を付着させ、続いて昇温下に活性化させることができる。

2種の促進剤の適当な添加により、貴金属の浸入の深さが、 $\text{SnCl}_4$ 溶液での着色法で測定した時300ミクロン以下であるように貴金属を担

体上に付着させることが可能である。

下記の実施例で開示されるように、本発明のスリーウェイ触媒は、得られる触媒が改良された性能及び耐性を有するようにある種の製造法を必要とする。2つの異なる方法、即ちアルカリ金属を含む一般的な方法（方法A）と特にLiに対する他の方法（方法B）とは本質的に次の工程からなる。

#### 方法 A

(1) 950～1050℃で焼成したアルミナに硝酸セリウム溶液を含浸させ、次いで100～150℃で乾燥及び500～800℃で空気焼成することにより、或いは300～600℃で活性化したアルミナに硝酸セリウム溶液を含浸させ、次いで100～150℃で乾燥及び950～1050℃で空気焼成することにより、1～10重量%、好ましくは2～6重量%のCeO<sub>2</sub>でアルミナ・ペレットを促進し、

(2) 普通多段含浸工程により、但しすべての貴金属が含浸されるまで250℃又はそれ以上の温

度にさらすのを避けながら、セリアで促進したアルミナ・ペレットに、貴金属を好ましくはスルフィト錯イオンの形で含有する溶液を、水溶性アルカリ金属化合物のいずれかと一緒に含浸させ、

(3) 100～150℃での乾燥後、触媒を2～5重量%のH<sub>2</sub>を含有する通流N<sub>2</sub>中において250～550℃、好ましくは約400℃で活性化させる。

#### 方法 B

(1) 400～450℃で活性化したアルミナ・ペレットに、硝酸セリウム及び硝酸リチウムの双方を含有する溶液を含浸させ、次いで100～150℃で乾燥及び950～1050℃で空気焼成することにより、アルミナ・ペレットを、1～10重量%、好ましくは2～6重量%のCeO<sub>2</sub>及び5重量%まで、好ましくは0.5～3重量%のLi<sub>2</sub>Oというセリア及びリチアで促進し、

(2) セリアーアリチアで促進されたペレットに、普通多段含浸法により、貴金属を、好ましくはス

ルフィト錯イオンの形で含有する溶液を含浸させ、  
(3) 方法Aの(3)と同一の方法に従う。

これらの2種類の方法の差異は、アルカリ金属の焼成を行なう時期にある。方法Bにおいてリチアを促進剤として用いる場合、最初にリチアをセリアと一緒に添加し、貴金属の添加に先立つてリチアを焼成することが可能である。下記の実施例に示すように、この焼成したリチアは表面をあまり塩基性にしないので、続く貴金属の付着に悪い影響を示さない。アルカリ金属を最初に添加するそのような方法は、アルカリ金属が触媒表面をあまりにも塩基性にし、順次これが引き続く貴金属の適用を、適当に調節された侵入の程度まで行なうという望ましい態様を可能にしない。即ち、リチウム以外のアルカリ金属をセリアと共に促進剤として用いる場合、方法Aに従い、先ずセリアを適用し且つ焼成し、次いでアルカリ金属を貴金属と一緒に調節された含浸条件下に添加することが必要である。

$\text{CeO}_2$  の使用はWGS反応を改善することが知られている。今回、セリアで促進された触媒は、改良されたスリーウェイ触媒(TWC)において用いるためにアルカリ金属酸化物を添加することによって更に促進できることが発見された。この優越性は下記の実施例において、またセリアで促進された触媒に関して例示される。更にアルカリ金属酸化物及びセリアで二重に促進された触媒の使用は、酸素での直接酸化によるCOの転化、即ち  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  の反応を促進することも発見された。この反応は中でも実施例13に示される。

セリアの投割は、明らかにCOの、 $\text{O}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  の双方との反応を促進するだけに限定されない。セリアは酸素貯蔵能力を触媒に提供することが知られている。実施例14の二重に促進されたTWCに関する本発明者のデータは、セリアの強ルイス酸点が  $\text{H}_2\text{S}$  阻害剤(sink)としても働き、従って特にWGS反応における硫黄毒の作用

を軽減しうることを示唆している。硫化水素は、双方共にエンジン排気ガス中に存在する  $\text{H}_2$  及び  $\text{SO}_2$  間の反応結果としてTWC上で生成する。アルミナ表面のルイス酸点が  $\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  の混合物から  $\text{H}_2\text{S}$  を選択的に吸収しうるということはJ. H. Lunsfordら、J. Catal., 38, 179 (1975) から公知である。セリアは最も強の固体ルイス酸の一つであることが知られている。

二重に促進されたTWC、特にリチアーセリアで促進された触媒の、セリア又はアルカリ金属酸化物のいずれかで促進されたものに対する優越性は、下記の実施例から容易に知ることができる。これは更に実施例15~17で示すように触媒、即ちペレット又はモノリス触媒の物理的形態とは無関係に例示される。

科学的理論に限定されたくないけれど、リチアーセリア促進剤の、他のアルカリ金属酸化物-セリア組合せ物に勝る優秀性は、一部、リチウム

がすべてのアルカリ金属の最小塩基に位置するという点で化学的挙動がよりマグネシウムに似ているという事実に基づくと思われる。G. Kim, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21, 267 (1982) に報告されているように、表面が塩基性になればなるほど、TWCのHC転化効率は低下する。

表面が多かれ少なかれ塩基性であるかどうかは、貴金属錯体が担体中にどの位まで侵入するかに影響を及ぼすであろう。参照、例えば触媒金属の侵入の量を議論するHegedusらの米国特許第4051073号。本発明の方法に従えば、貴金属は  $\text{SnCl}_4$  溶液での着色法によって測定される如く、300ミクロン以下の距離まで担体中に侵入する。この方法は触媒を  $\text{SnCl}_4$  の沸とう溶液中で処理し、これによって触媒物質を良く見えるよう黒色にすることを含んでいる。触媒的に活性な物質の侵入は、触媒の断面をミクロンの尺度により顕微鏡で検査することによって決定される。

アルミナ粒子の触媒を製造する場合、通用されるCeO<sub>2</sub>促進剤の量は好ましくは1～10重量%、更に好ましくは2～6重量%である。通用されるアルカリ金属促進剤の量は、酸化物M<sub>2</sub>Oの重量%として表現して、約5重量%まで、更に好ましくは約0.5～3重量%のいずれかの有効量であつてよい。

白金族の金属成分は白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、及びこれらの混合物であり、好適な金属はPt、Pd、Rhの単独又はいずれかの組合せである。白金族の金属が1つ以上のそのような成分を含有する場合、成分は主成分量の白金又はパラジウムから、そして少成分量の、1種又はそれ以上の他の白金族の金属、例えばロジウムからなる。触媒金属の混合物は、ロジウム約1～約10重量%及び白金、パラジウム又はこれらの混合物約90～約99重量%、好ましくはロジウム約5重量%及び白金、パラジウム又はこれらの混合物約95重量%を含

んでいてもよい。

白金族の金属成分の組成物上への付着を達成するには、白金族金属のいずれかの、水性又は有機媒体中の種々の化合物、錯体又は微小金属の分散液を使用することができる。適当な液体媒体は白金族の金属成分と反応せず、触媒の製造工程の1部として或いは触媒の使用中に達成できる乾燥時に除去できるものである。水溶性の白金族金属化合物又は錯体は簡便に使用しうる。適当な白金族金属化合物はクロル白金酸、塩化白金カリウム、チオシアン酸白金アンモニウム、白金テトラミンヒドロキシド、白金族金属の塩化物、オキシド、スルフィド、亜硝酸塩及び硝酸塩、白金テトラミンクロライド、パラジウムテトラミンクロライド、塩化パラジウムナトリウム、ヘキサミンロジウムクロライド及びヘキサミンイリジウムクロライドを含む。

本発明の好適な具体例において、台浸溶液はGrahamらの米国特許第3932309号に記述

されている方法に従って製造される白金族金属のアンモニウムスルフィト錯体を含有する。これらの錯体の使用は優秀な分散液を与え、白金族金属の侵入の深さを調節する。好ましくは、ロジウムは三塩化ロジウム又はロジウム水性酸化物を亜硫酸と反応させることによって製造した酸性ロジウムスルフィト錯体を台浸させることによって触媒中に導入される。

台浸が完了した後、組成物は例えば約100～約150℃の温度で約2～約20時間乾燥することができる。塩の組成物は分解してよく、触媒は所望の反応を促進する特性を有する組成物を提供する条件下に活性化せしめられる。この活性化の温度は貴金属を焼結しない或いは担体を焼結しない十分な低温である。これは5重量%の水素を含む通流窓室中において約250～550℃、更に好ましくは約400℃の温度で約1時間還元する如く還元性の雰囲気で好適に行なわれる。

本発明の触媒において、白金族金属は酸化、還

元及び分解反応に対する促進剤であり、これらの反応を接触する十分な活性を有する触媒組成物を提供するような量で存在する。一般に、使用される白金族金属の量は触媒組成物の少部分であり、典型的には焼成組成物の約10%を越えない。その量は焼成組成物の重量に基づいて約0.05～10%、好ましくは約0.1～6%であり、この時長期間に亘って良好な活性を維持する。

以上本発明の基本的な観点を記述したが、次の実施例はその特別な具体例を示す。

#### 実施例1

本実施例は、種々のアルカリ金属促進剤の、WGS反応によるCOの除去に及ぼす影響を明らかにする。

M. G. Sanchez及びN. R. Laineの米国特許第4179408号の方法に従って製造され、以下単純アルミナとして旨及されるグレースのアルミナビーズを1010℃の空気中で1時間焼成した。得られた5～10メッシュの範囲のビーズ

の6つの部分に、1種又はそれ以上の所量の促進剤金属を含む硝酸塩金属を初期的な濡れ (incipient wetness) まで含浸させ、135℃の空気中で乾燥し、次いで730℃の空気に1時間さらした。例えば、第1表の組体Cは次のように製造した。水約100ml中に、分析値99.9%の硝酸ナトリウムの結晶4.57gを溶解した。これに、溶液10ml当りCeO<sub>2</sub> 0.200gを含有する硝酸セリウム原料溶液2500mlを添加した。得られる混合硝酸溶液を水で140mlまで希釈した。この溶液を上述の焼成したアルミナビーズ163.3g上に噴霧し、乾燥し、空気焼成した。得られるビーズ組体は第I表に示すかさ密度と水孔容量 (water pore volume) を有した。

Pt 0.569 g/l, Pd 0.225 g/l 及びRh 0.0712 g/l の同一の金属担持量で、上に調製した組体の各々からPt-Pd-Rh触媒の300mlバッチを製造した。含浸溶液の調製法及び一般的な方法は下記の通りである。

バラジウムの場合、Pd 0.555gを有する硝酸バラジウム溶液を、適やかに搅拌しながらビン中にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.50gを含有する亜硫酸約130mlに室温で添加した。水で正確に185mlまで希釈した後、ビンを密閉した。得られたスルフィト組体溶液は溶液10ml当りPd 3mgを含有した。この溶液を以下溶液Aとして言及する。

白金の場合、亜硫酸水素アンモニウム35.4ミリモルを含有する約275gの量の水性亜硫酸水素アンモニウム溶液のpHを、水酸化アンモニウム溶液の添加によって8.6に上昇させた。これに、Pt 1.380gを有するクロル白金酸溶液6.497gを搅拌しながら少量ずつゆっくりと添加した。正確に460mlまで希釈した後、溶

組体番号	組体質量 (g/cc)	水孔容量 (cc/g)	促進剤 (重量%)	組体特性 (CO <sub>2</sub> 吸率%)	
				かさ密度 (g/cc)	460℃及び60000GHSVにおける ガス・シフト反応に対する触媒性能
1A	A	0.477	0.920	3%CeO <sub>2</sub>	8
1B	B	0.458	1.00	1%Na <sub>2</sub> O	11
1C	C	0.476	0.954	1%Na <sub>2</sub> O + 3%CeO <sub>2</sub>	17
1D	D	0.477	0.971	1.52%K <sub>2</sub> O + 3%CeO <sub>2</sub>	16
1E	E	0.488	0.912	6%CeO <sub>2</sub>	14

液を室温に約1時間放置してPtのアンモニウムテトラスルフィト組体の無色の溶液を得た。この溶液10ml当りPt 3mgを含有する溶液を以下溶液Bとして言及する。

ロジウムの場合、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.375gを含有する希亜硫酸溶液を、Rh 200mgを有する三塩化ロジウムの塩酸溶液と室温で接触させ、正確に100mlまで希釈した。ビン中にこの溶液を密閉し、60℃の水中に1時間浸した。得られるスルフィト組体の溶液は溶液10ml当りRh 2mgを含有した。この溶液を以下溶液Cとして言及する。

ビーズの300mlのバッチに、バラジウム溶液を噴霧して初期的濡れの90%まで含浸させ、Pd 67.6mgを与えた。この溶液は、溶液Aの22.54gに二塩基性クエン酸アンモニウム0.75ミリモル、即ち0.1M溶液7.5mlを添加し、次いで水で全水孔容量の90%まで希釈することによって調製した。次いで含浸したビーズを135℃の空気中で3時間乾燥した。このビーズ

に、Pt 17.1 mgを有する溶液Bの57.00 gを、Rh 21.4 mgを有する溶液C 10.68 gと一緒に混合し、次いで適当な容量に希釈することによって調製したPt-Rhの混合溶液で初期的還れ85%まで再び合戻させた。このPt-Rh含浸溶液のpHを、希釈前にNH<sub>4</sub>OHで約2.1に調節した。135°Cの空気中で乾燥した後、5容量%の水素を含有する通流窒素中にあいて約380°Cで1時間還元することによりビーズを活性化した。

促進剤の主たる目的は特にO<sub>2</sub>の不足条件下にCOを除去するための触媒性能を高めることにあるから、上記触媒の各々をウォーターガス・シフト反応によるCOの除去に対して試験した。触媒の評価はバイコール製のガラス反応器において、CO 1%、H<sub>2</sub> 0.10%、CO<sub>2</sub> 14.5%及び残り窒素からなる試験供給物を用いることにより、試料8.5 ml、460°C及び約60000 GHS Vで行なった。定常状態条件下に消失したCOの

%を触媒の活性の尺度として採用した。

第I表の結果は、WGS反応によるCO除去のための新しい触媒の活性が、第1の促進剤Ce O<sub>2</sub> 3重量%に加えてNa<sub>2</sub>O 1重量%を第2の促進剤として添加した場合、第1の促進剤の量を6重量% Ce O<sub>2</sub> まで2倍にするよりも効果的に高められるということを示す。言いかえると、Na<sub>2</sub>O 1%及びCe O<sub>2</sub> 3%を組合せて有する触媒1Cは、触媒1EのCe O<sub>2</sub> の量を2倍にしたものに対する14よりも大きい17の活性値を有した。

しかしながら明らかに、これらの新しい触媒の活性データだけを用いただけでは、そのような二重に促進された触媒の、実際の自動車排気ガス環境における耐久性を予想することができない。これを示すためには、劣化試験及び第IIIとIV表に示す如き劣化後の触媒性能を見なければならぬ。

次の実施例2～6は方法A又はBによる、実施例7で促進劣化試験に供する種々の触媒の製造法

を記述する。

### 実施例2

6重量%のCe O<sub>2</sub> で促進され、第I表の組体Eに本質的に同一であり、0.4906 g/ccのかさ密度及び0.93 cc/gの水孔容量を有するアルミナビーズの別の80660に、最初に亜硫酸(6.34重量%のSO<sub>3</sub>を含有)182 gを水5 lに添加し、次いでPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液(7.863重量%のPdを含有)51.59 g及びニ塩基性クエン酸アンモニウム9.297 gを添加し、続いてこれを6751 mlまで希釈することによって調製した溶液を2重に含浸させた。次いでこの溶液を、微噴霧ノズルからロータリー混合機内の組体上に噴霧した。135°Cで16時間乾燥した後、ビーズに、Pt及びRhの両方を含む溶液を再び含浸させた。

Ptを含有する溶液は、亜硫酸水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> 46.47%)58.2 gを3.01まで希釈し、次いでpHを5.82から

9.00まで上昇させることによって調製した。この溶液にクロル白金族(21.24重量%のPtを含有)47.74 gを添加すると、pHが最初に3.4に低下し、1.75時間以内に溶液が殆んど無色に見えるようになった時2.65に低下した。

このPtを含有する溶液を、三塩化ロジウム溶液(Rhを48.6 mg/ml含有)10.434 mlを全容量250 mlにして亜硫酸(6.34重量%のSO<sub>3</sub>を含有)15.7 gと60°Cで1時間接触させることによって調製したRhを含有する溶液と一緒にした。

白金及びロジウムスルフィト組体溶液を、硝酸ロジウム溶液(Rh 23.67 mg/ml)4.10 mlと一緒にし、次いでこれを6.00 lまで希釈した。得られた溶液は2.2のpHを有した。

この得られた溶液を、噴霧で含浸させ、続いて135°Cで16時間乾燥した。次いで触媒をH<sub>2</sub> 5容量%を含む通流窒素中にあいて385～400

てで1時間還元した。この触媒は次の金属付着量（金属 g/l）：Pt 0.593、Pd 0.237及びRh 0.0593を有するように処方され、各金属に対する4%過剰量は実際の製造中の潜在的な損失を補償した。

#### 実施例 3

アルミニナビーズを1052~1066℃の空気中で1時間焼成した。1.00 mlの水孔容量、2.64重量%の全揮発物、及び $120 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET (N<sub>2</sub>) 表面積を有する5~10メッシュの範囲の得られたビーズ1000 gに、1.001まで希釈した硝酸ナトリウム（分析 99.2%）55.2 gの溶液を初期的濡れまで含浸させた。これを1/2時間室温で風乾し、次いで135℃の炉で乾燥した。次いでこれを704℃の空気中で1時間焼成した。得られた粗体は2重量%のNa<sub>2</sub>Oを含有するように処方され、次の性質を有した：かさ密度0.4762 g/cc、水孔容量1.04 cc/g、BET (N<sub>2</sub>) 表面積94 m<sup>2</sup>/

mlのバッチを、実施例1と同一の金属付着量にしてPt-Pd-Rh触媒に転化した。

#### 実施例 6

1つの例外、即ち第2の含浸溶液が必要とされるPt及びRhの他に硝酸ナトリウム7.85 gを有することを除いて実施例1に記述したものと同一の方法に従い、第I表に記述した粗体Aの300 mlのバッチを、実施例1と同一の金属付着量にしてPt-Pd-Rh触媒に転化した。

#### 実施例 7

上記触媒の各々の8.5 mlの試料を、Pb 0.053 g/l、PO<sub>4</sub> 1.32 g/l 及びSO<sub>4</sub> 0.8重量%を含有するリーヘキサンを用いる1対のパルス・フレーム燃焼機、即ち“バルセーター(pulsator)”中において45時間、約60回パルス/分のもとで促進劣化試験に供した。この劣化期間中、触媒試料に温度サイクルを経験させた。このサイクルは5.93℃の低温に60分間維持し、次いで816℃の高温に30分間維持することか

り及びX線回折に基づいてαアルミナなし。この粗体の300 mlバッチを、実施例1に記述したPt-Pd-Rh触媒に、正確に同一の方法に従って転化した。

#### 実施例 4

1010℃で1時間空気焼成することによって熱的に安定化させた5~10メッシュの範囲のアルミニナビーズに、硝酸セリウム及び硝酸ナトリウムの溶液を初期的濡れまで含浸させた。Na<sub>2</sub>O 2重量%及びCeO<sub>2</sub> 3重量%を含有する得られたビーズは0.475 g/ccのかさ密度及び0.960 cc/gの水孔容量を有した。この粗体300 mlバッチを実施例1に記述したPt-Pd-Rh触媒に、正確に同一の方法に従って転化した。

#### 実施例 5

1つの例外、即ち最初の含浸溶液に必要とされるPtの他に硝酸ナトリウム7.85 gを含有せしめることを除いて実施例1に記述したものと同一の方法に従い、第I表に記述した粗体Aの300

mlのバッチを、実施例1と同一の金属付着量にしてPt-Pd-Rh触媒に転化した。

らなった。統いてM. V. Ernest 及び G. K. M. Soc. of Automot. Eng. Paper第80008号に記述されている如き「サイクル方式のTWC試験」に従い、第II表に示す試験供給物を、482℃の入口ガス温度、約92000 GHSVで用いることにより各触媒を評価した。

#### 第II表

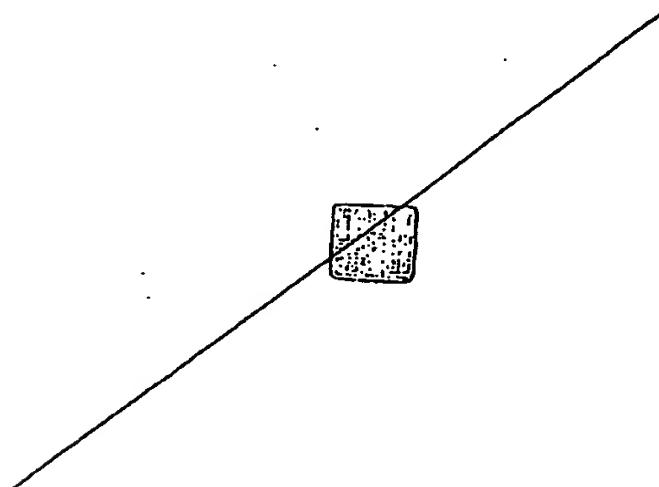
「サイクル方式のTWC試験」における供給試験ガスの組成

ガス成分	富の流れ	貧の流れ	流れ%	サイクルでの
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.027	0.027	0.027	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.009	0.009	0.009	
CO	0.72	0.29	0.376-0.694	
H <sub>2</sub>	0.24	0.10	0.128-0.232	
NO	0.162	0.162	0.162	
O <sub>2</sub>	0.20	0.70	0.230-0.60	
CO <sub>2</sub>	14.5	14.5	14.5	
H <sub>2</sub> O	10	10	10	

N<sub>2</sub> 残り 残り 残り

a)割合を変えつつ1ヘルツで富と貧の流れ図  
をサイクルさせた。

第Ⅲ表に表わした結果は、貧(R=1.5)、化学量論的(R=1.0)及び富(R=0.7)条件下でのTWC性能を示す。ここにRは試験供給物の全酸化物(O<sub>2</sub>及びNO)と全還元物(HC、CO及びH<sub>2</sub>)の比として定義される空気/燃料の比の尺度であり、各々の存在量はO<sub>2</sub>当量に関して表現される。



第Ⅲ表  
約92000GHSVにおけるサイクル方式のTWC試験<sup>a</sup>でのバルサー劣化触媒の性能

下記実施例の触媒	方法 <sup>b</sup>	促進剤 (重量%)	含浸物の 含有するもの	富(R=0.7)			化学量論的(R=1.0)			貧(R=1.5)		
				HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO	NO
2	-	6%CeO <sub>2</sub>		52	52.5	73.5	64.5	84.5	72.5	63	92	45.5
3	B	2%Na <sub>2</sub> O		40	54	78	55	83	72.5	53	93	52
4	B	2%Na <sub>2</sub> O	Na-Ce				52	88	68	53	92	48
		3%CeO <sub>2</sub>	Coimp.	30	59	71						
5	A	2%Na <sub>2</sub> O	Pd-Na				63	90	72.5	62	93.5	51
		3%CeO <sub>2</sub>	Coimp.	42	60	77						
6	A	2%Na <sub>2</sub> O	Pt-Na				64	89	77	63	96	55
		3%CeO <sub>2</sub>	Coimp.	48	61	83						

a) HC、CO及びNOに対する値はこれらの3種の成分の転化率%である。値は高ければ高いほどよい。

b) 好適な具体例の記述において定義した如き方法。

データは明らかに、セリア及びアルカリ金属の双方の存在が唯1つの促進剤を有するよりもTWCウィンドウを広げるのに効果的であることを明示している。例えはそれぞれNa<sub>2</sub>O 2%及びCeO<sub>2</sub> 3%を有する触媒4、5及び6に対する富相において、COの転化率はそれぞれ59%、60%及び61%である。これらの性能は、触媒2でCeO<sub>2</sub>の量を2倍にしたもの（即ち6%）の52.5%或いは触媒3のNa<sub>2</sub>O 2%の54%より高かった。

データは更に、HC転化に関する場合、触媒金属及び促進剤の導入には好適な方法が存在することを示す。リチウム以外のアルカリ金属促進剤を用いる場合、セリアを最初に適用し且つ焼成し、次いでアルカリ金属を比較的低温で貴金属と共に添加する方法Aに従うことが有利である。触媒5及び6において、この方法Aに従うと、化学量論的条件（R=1.0）でのHC転化率は63%及び68%であった。しかしながら触媒4の場合、

同一量のNa<sub>2</sub>Oを最初にCeO<sub>2</sub>と一緒に添加し、次いで焼成し、貴金属を添加した時には、HC転化率が52%に低下した。ここにいずれかの科学的理論に制限されたくないが、アルカリ金属塩を貴金属の合浸前に適用し且つ焼成すると、粗体の表面は強堿基性になると考えられる。結果として、アニオン性の貴金属錯体はHCの転化には有効でない孔の深部まで侵入するようになる。この問題に対する解答は、貴金属を多段合浸方式で合浸させつつアルカリ金属を触媒へ導入するという実施例5及び6で製造した触媒の示すような方法Aに従うことである。

触媒の試料について、SnCl<sub>4</sub>着色法を用いることにより、金属の侵入の深さを顕微鏡で検査した。すべてのアルカリ金属を含有する触媒は非常に深い金属の侵入を示し、その深さは実質的に150ミクロン以上であった。触媒3の金属は侵入の深さが評価できないほど深くまで拡散し、一方CeO<sub>2</sub>だけを有する触媒2はベレット形の自

動車排気ガス触媒に対する望ましい深さに近い約150ミクロンの金属の侵入深さを示すことがわかった。

方法Bで製造したアルカリ金属を含有する触媒は、この非常に深い金属の侵入のために、第Ⅲ表に示すように貧弱なHC性能を示しがちである。但しLi<sup>+</sup>を含有する触媒は後に第IV表で示すように、方法Bで好適に製造される。

次の実施例8及び9は方法Bを用いる金属酸化物で促進された粗体の製造法を示す。但し実施例8は本発明によるものであり、実施例9は対照例である。また実施例10は二重に促進された触媒でない対照試料を含んでいる。これらの粗体を実施例11において触媒にし、実施例12において促進劣化試験に供した。

#### 実施例8

アルミナビーズを427°Cの空気中において16時間活性化し、5~10メッシュのふるいにかけた。この活性化されたビーズ1000gに、

LiNO<sub>3</sub>（分析99.5%）99.57gを水に溶解し、23.8789重量%のCeO<sub>2</sub>濃度を有する水和Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 130.11gと一緒にし且つこの混合物を水で1060mlまで希釈することによって調製した溶液を、完全な初期的固れまで合浸させた。合浸後、粗体を135°Cで乾燥した。この乾燥した粗体を1038°Cで1時間空気焼成した。得られた粗体は0.4841 g/ccのかさ密度、0.95cc/gの水孔容積及び90 m<sup>2</sup>/gのBET(N<sub>2</sub>)表面積を有した。この粗体は3重量%のCeO<sub>2</sub>及び2重量%のLi<sub>2</sub>Oを含んで処方された。

#### 実施例9

実施例8に記述した5~10メッシュの活性化されたアルミナビーズの1000gバッチに、同一の方法に従って、NaNO<sub>3</sub>（分析99.2%）56.8gを水に溶解し、23.8789重量%のCeO<sub>2</sub>濃度を有する水性Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 130.11gと一緒にし、次いでこの混合物を水で

1060 mlまで希釈することによって調製した溶液を完全な初期的濁れまで含浸させた。含浸後、粗体を135°Cで乾燥した。この乾燥した粗体を1038°Cで1時間空気焼成した。得られた粗体は0.4696 g/ccのかさ密度、0.95cc/gの水孔容量及び104 m<sup>2</sup>/gのBET(N<sub>2</sub>)表面積を有した。この粗体は3重量%のCeO<sub>2</sub>及び2重量%のNa<sub>2</sub>Oを含んで処方された。

#### 実施例 10

実施例8に記述した5~10メッシュの活性化されたアルミニナビーズの大バッチに、実施例8及び9と正確に同一の方法に従い、硝酸セリウム溶液を含浸させ、135°Cの空気中で乾燥し、1038°Cで1時間空気焼成した。6重量%のCeO<sub>2</sub>を有する得られたビーズは0.489 g/ccのかさ密度、0.95cc/gの水孔容量及び113 m<sup>2</sup>/gのBET(N<sub>2</sub>)表面積を有した。

#### 実施例 11

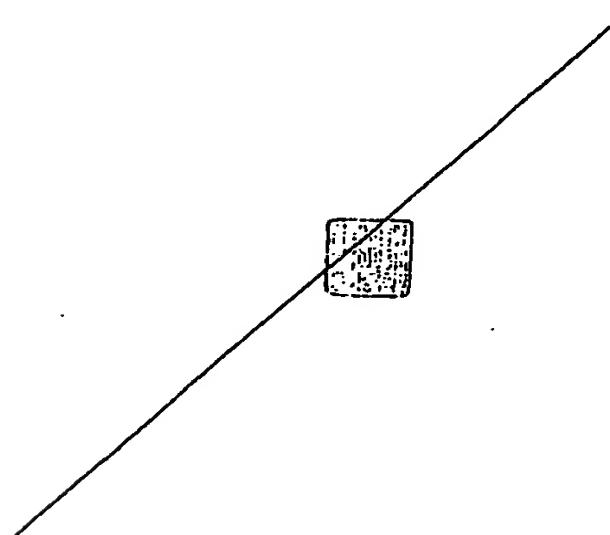
実施例8、9及び10で得た、それぞれ400

ml量の粗体を、実施例1と少し異なるが本質的に同一の方法を用いることにより、実施例1に記述したPt-Pd-Rh触媒に転化した。最初、潜在的な損失を補償するために、実際の製造では貴金属を4%過剰量で使用し、第2に純粋なSO<sub>3</sub>を、銅球つきのガラス分散管を通して、SO<sub>3</sub> 3ミリモル/分の速度で、すでにできている亜硫酸中よりもむしろ所望量の約75%の水性含浸溶液中へバーリングすることによって調製されるH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液からバラクウムスルフィト錯体溶液を製造した。

#### 実施例 12

実施例11に記述した上述の3種の触媒のそれぞれ8.5mlの試料を、実施例7に記述したものと同一の燃料混合物を用いることにより、他の1対のバルセーターで約90回パルス/分下に劣化させた。この劣化期間中、触媒試料にはサイクル温度を経験させた。このサイクルは593°Cの低温に75分間保つこと、次いで816°Cの高温に

15分間保つことからなった。このサイクルを繰り返し、実施例7に記述したサイクル系のTWC試験法に従って劣化0、45、90及び135時間後に各触媒を評価した。劣化135時間前後に得られるTWC性能データを第IV表に示す。またM. V. Ernest 及び G. K. I. Soc. Automot. Eng. Paper, 第800083号に記述されている如き酸化ウォームアップ試験での触媒性能を第V表に要約する。



## 第 IV 表

約92000GHSVにおけるサイクル方式のTWC試験<sup>b</sup>でのパルセーター劣化触媒<sup>a</sup>の性能

下記実施例の組合	方法 <sup>c</sup>	促進剤 (重量%) 2%Li <sub>2</sub> O	劣化 (時) 0	富(R=0.7)			化学量論的(R=1.0)			貧(R=1.5)		
				HC 60	CO 50	NO 93	HC 90	CO 85	NO 92	HC 93	CO 99	NO 68
8	B	3%CeO <sub>2</sub>	135	32	38	60	64	88	72	62	96	46
		2%Na <sub>2</sub> O	0	70	64	99	92	98	97	85	99	68
9	B	3%Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135	18	42	29	42	85	45	50	94	42
		6%CeO <sub>2</sub>	0	49	58	92	85	91	92	93	100	68
10	-	6%CeO <sub>2</sub>	0	49	58	92	85	91	92	53	88	41
			135	30	38	47	52	79	62			

a) 実施例11及び12におけるPt-Pd-Rh TWC

b) HC, CO及びNOに対する値はこれらの3種の成分の転化率%である。値は高ければ高いほどよい。

c) 好適な具体例で定義した通り。

## 第 V 表

約38500GHSVにおける酸化ウォームアップ試験での新しい及び劣化した触媒<sup>a</sup>の性能<sup>b</sup>

下記実施例の組合	促進剤 (重量%) 2%Li <sub>2</sub> O	劣化 (時) 0	$\Delta t$ (秒) 20	$t_{50\%CO}$ (秒) 53	$t_{50\%C_2H_6}$ (秒) 79	有効C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)		有効CO (%) 99 +
						83	83	
8	3%CeO <sub>2</sub>	135	53	62	c	39	91	
		2%Na <sub>2</sub> O	0	20	48	c	41	99 +
9	3%Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135	c	74	c	12	87	
		0	22	49	81	81	99 +	
10	6%CeO <sub>2</sub>	135	c	64	c	40	87	

a)  $\Delta t$ -COの10%転化から90%転化を達成するのに必要とされる時間 $t_{50\%CO}$ -50%転化を達成するのに必要とされる時間

有効=定常状態で達成される転化率%

b) 実施例11及び12におけるPt-Pd-Rh TWC

c) 必要とされる転化率%が達成されなかったのでデータなし

これらのデータから、方法Bで製造したLi-Ceで二重に促進された触媒は方法Bで製造したNa-Ceで促進された触媒及びCeで促進された触媒の双方の劣化性能よりもかなり優れていることが明らかである。例えば化学量論的条件( $R = 1.0$ )において、実施例8の $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_3$ で促進された触媒は、135時間の劣化後それぞれ64%、88%及び72%のHC、CO及びNO転化効率を示す。一方実施例9の $\text{Na}_2\text{O}-\text{CeO}_3$ で促進された触媒は、3種の汚染物に対してそれぞれ42%、85%、45%の非常に低い性能を示す。6%の高量の $\text{CeO}_3$ で促進された触媒の劣化性能は、実施例8における本発明の好適な具体例の新しい $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_3$ で促進された触媒のそれよりも実質的に低い。

第IV表に示されるサイクル系のTWC試験におけるバルセーター劣化触媒の優秀な結果に加えて、第V表の新しい及び劣化した触媒に対する酸化ウォームアップ試験も、本発明の好適な具体例の

$\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_3$ 触媒の良好な性能を示した。135時間劣化後のCOの50%転化に対する時間は $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_3$ で促進された触媒に対して62秒にすぎず、一方 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CeO}_3$ で促進された触媒に対する時間はそれより長く74秒であった。COの10%転化から90%転化に至る時間では、好適な $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_3$ で促進された触媒は135時間の劣化後に53秒であるにすぎなかった。他の $\text{Na}_2\text{O}-\text{CeO}_3$ で促進された触媒は、必要とされる90%転化率が達成されないという事実によって示されるように、劣化後同様に機能しなかった。6%の $\text{CeO}_3$ だけで促進された触媒の場合にも、それは劣化後90%の転化を達成しなかった。酸化ウォームアップ試験のデータによれば、好適な $\text{Li}_2\text{O}-\text{CeO}_3$ で促進された触媒に対するHC効率は新しいもので83%、劣化後に39%であり、一方 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CeO}_3$ で促進された触媒は新しいもので41%、劣化後で12%というように非常に低い活性

を示した。

### 実施例 13

本実施例はCOの酸化におけるアルカリ金属酸化物の有利な効果を示す。

アルミナに基づくビーズ触媒の5つの300mlのパッチを、実施例1と同一の金属付着量を用いることにより方法Aに従って製造した。アルカリ金属をPdと一緒に導入した。第VI表に示すこれらの触媒のそれぞれ8.5mlの試料を、CO 1%、O<sub>2</sub> 0.35%及び残りN<sub>2</sub>からなる試験供給物を用い且つ約60000GHSV及びO<sub>2</sub>不足条件( $R = 0.7$ )下に、COのO<sub>2</sub>による酸化に対して評価した。この評価において、触媒床の中心部とバイコール・ガラス壁との間で2°Cを越えない平らな直徑方向の温度勾配△Tを確立するよう最上の注意を払った。これは予備ヒーターと反応器を取り囲む電気ヒーターの両方を調節することによって行なった。更に、触媒の加热又は冷却試験期間中における一時的な性能と普通回復し

たヒステレスを避けるために、系を十分な時間、各条件に対する定常状態に達成させつつ、データを無作為の順序でとった。COの転化率%対触媒床の温度の曲線から取ったCOの50%転化を達成するための温度を第VI表に示す。これらの結果は、アルカリ金属酸化物はWGS反応(実施例1)ばかりでなく、O<sub>2</sub>によるCOの酸化を、丁度セリアと同様に促進するという事実を明白に示している。しかしながら、アルカリ金属酸化物は触媒に対する更なる酸素貯蔵能力を提供しないということを突きしなければならない。

### 第 VI 表

O<sub>2</sub>不足条件( $R = 0.7$ )下における  
50%CO転化のための温度

触媒番号	(重量%)	℃	促進剤
13 A	なし	301	
13 B	3% CeO <sub>2</sub>	292	

13C	1% Li <sub>2</sub> O	
	3% CeO <sub>2</sub>	281
13D	2% Na <sub>2</sub> O	270
13E	2% Na <sub>2</sub> O	
	3% CeO <sub>2</sub>	267

実施例 14

本実施例はセリアの硫黄阻害活性を例示する。実施例 13 で調製した 5 つの触媒のうち 4 種のそれぞれ 8.5 ml を、482°C (入口) において約 60000 GHHSV で 30 分間、次のガスに別々にさらした：(a) なし、即ち新しいもの、(b) 10% H<sub>2</sub>O 及び残り N<sub>2</sub>、(c) 10% H<sub>2</sub>O + 450 ppm H<sub>2</sub> + 15 ppm SO<sub>2</sub> 及び残り N<sub>2</sub>、及び (d) 450 ppm H<sub>2</sub> + 15 ppm SO<sub>2</sub>。各別々の前処理後の触媒試料を、1% CO、10% H<sub>2</sub>O、14.5% CO<sub>2</sub> 及び残り N<sub>2</sub> からなる試験供給物を用い且つ約 60000 GHHSV において WGS 反応に対して試験した。第 VI 表で比較される結果は除去された CO % 対時間の曲

線から取った。これらのデータは 568°C における WGS 反応に対する試験から 90 秒後に記録した CO 転化率 % を表わす。このデータは、(1) 2% Na<sub>2</sub>O だけで促進された触媒 (触媒 13D) が 482°C 下に 10% スチームで 30 分間予備処理してもしなくとも最も良の初期性能を示し、一方 (2) 2% Na<sub>2</sub>O 及び 3% CeO<sub>2</sub> で二重に促進されたもの (触媒 13E) は、H<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + (H<sub>2</sub>O) を含むガス、即ち実質的には H<sub>2</sub>S で予備処理した時に WGS 反応において最も良の初期性能を示す、ことを明らかにした。これはセリアの H<sub>2</sub>S 阻害剤としての役割の可能性を暗示している。これらの実験データは、二重に促進された触媒がセリア又はアルカリ金属酸化物のいずれかだけで促進されたものよりも好適であるという事実の更なる証拠である。



第 VI 表

568°CにおけるWGS反応に対する触媒活性に及ぼす予備処理の効果

下記ガスで予備処理後の初期CO転化率(%)<sup>a</sup>

触媒番号	促進剤 (重量%)	なし			H <sub>2</sub> O			H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>			H <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>		
		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>
13A	なし	7	9	8				6	22.22%	22.22%			
13B	3%CeO <sub>2</sub>	14	17	14				12					
13D	2%Na <sub>2</sub> O	63	65	27				17					
13E	2%Na <sub>2</sub> O							26					
	3%CeO <sub>2</sub>	54	51	34									

<sup>a</sup>) WGS 反応を開始してから 90 秒後。

実施例 15 及び 16 はモノリス触媒の製造法を例示し、実施例 17 はその劣化性能を表わす。

実施例 15

160 m<sup>2</sup>/g の表面積を有する遷移形 (主にシータ形) のアルミナ粉末を、M. G. Sanchez 及び N. R. Laine の米国特許第 4154812

号に記述されている如き 180°C で乾燥したグレースのアルミナ粉末を 860°C で 1 時間空気焼成することによって調製した。10 重量% の CeO<sub>2</sub> で促進されたアルミナ粉末を得るために、上述の焼成したアルミナ粉末 205 g に、CeO<sub>2</sub> を含浸させた。密閉したポリエチレン・バッグ中で室温下に 1 時間均一にした後、粉末を 135°C で 3.5 時間、次いで 760°C の空気中で 1 時間乾燥させた。得られた物質は 150 m<sup>2</sup>/g の表面積を有した。

上記セリアー・アルミナ粉末の 40.0 g 部分を、水 125 g 及び 3 N 硝酸 1.5 g と共に 20 時間、ボールミルで湿式処理した。22.0 重量% の固体を含有する得られたスリップ (slip) を、技術的に十分公知の常法に従って、平方インチ当たり 400 個の孔を有する直徑 2.54 cm × 長さ 2.54 cm のコーディエライト製のモノリス上に 2 回コーティングした。即ち、1 端上にスリップを注ぎ

実施例 16

且つその過剰量を圧縮空気で除去し、またモノリスの他端において同一の操作を繰り返すという一連の操作を行なった。それぞれコーティングしたモノリスを室温で少くとも1時間及び135℃で少くとも2時間ゆっくり乾燥し、焼いて427℃の空气中で1時間固定した。

すでにセリアーアルミナのウォッシュコート(washcoat) 1.00g を有するモノリスの1端を、Pt 7.18mg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pt(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 錫体溶液の形で及びRhO<sub>x</sub> 718mg を実施例1の希釈溶液Cの形で有する溶液1.08ml中に浸した。次いでモノリスの他端を同一量の金屬を有する溶液の他の1.08ml中に浸した。少くとも1時間室温でゆっくり乾燥した後、モノリスを135℃の空气中で少くとも2時間、更に乾燥した。最後に触媒を427℃の空気に1時間さらすことによって活性化させた。この触媒を触媒15として言及する。

実施例15に記述される860℃下に空気焼成したアルミナ粉末の205g部分に、Li<sub>2</sub>O 6.90g 及び CeO<sub>2</sub> 22.99g を含有する硝酸塩溶液312mlを含浸させた。実施例15に記述したものと正確に同一の方法での均一化、乾燥及び空気焼成後、3重量%のLi<sub>2</sub>O及び10重量%のCeO<sub>2</sub>を含有する得られた粉末は150m<sup>2</sup>/g の表面積を有した。

上述のリチアーセリアーアルミナの粉末40.0g部分を、水125gと共に20時間、ポールミルで湿式処理した。19.0重量%の固体を有する得られたスリップを、実施例15に記述したものと同一の方法によりモノリス片上に2回コーティングした。リチアーセリアーアルミナのウォッシュコート1.02g を有する直徑2.54cm×長さ2.54cmのモノリスの1つを、実施例15と同一の方法に従い、同一の金属付着量で、浸漬によりPt-Rh触媒に転化した。得られた

触媒を触媒16として言及する。

実施例 17

実施例15及び16で製造した2つのモノリス形触媒をPbO 0.053g/I、Pd 0.100g/I 及びSO<sub>2</sub> 0.08重量%を含有するリーヘキサンを用い且つ約60回パルス/分において90時間、促進バルセーター劣化試験に供した。この劣化の期間中、触媒試料に温度サイクルを経験させた。このサイクルは566℃(壁)で70分間及び760℃(壁)で20分間からなった。次いで各触媒を、第VII表に示す排気ガスのモデル供給物を用いることにより、Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21, 267 (1982) に記述されている“Perturbed Sweep Test”によって評価した。

第VII表

“Perturbed Sweep Test”用の  
自動車排気ガスのモデル混合物

ガス	容 量 %
H <sub>2</sub> C≡	0.0400
CO	0.295-0.80
H <sub>2</sub>	0.098-0.267
NO	0.185
SO <sub>2</sub>	0.0020
O <sub>2</sub>	0.245-0.725
CO <sub>2</sub>	14.5
H <sub>2</sub> O	10.0
N <sub>2</sub>	残 り
a) C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 及び C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> の、C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 4/1 における混合物。	

第 IX 表

90時間の促進バルセーター劣化後のPt-Pd-Rh触媒の性能

下記実施 例の触媒	促進剤 (重量%)	富(R=0.7)			化学量論的(R=1.0)			貧(R=1.5)		
		HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO	NO
15	CeO <sub>2</sub>	77	46	71	80	60	64	82	70	34
16	Li <sub>2</sub> O-CeO <sub>2</sub>	80	45	74	84	64	65	85	78	35

第IX表に表わされる結果は、リチアーセリアで二重に促進されたPt-Pd-Rh触媒がセリアーだけで促進されたものよりも優れていることを示す。

次の3つの実施例は、金属の侵入の深さがTWCの性能に重大な影響を及ぼすということを示す。これらの実施例において、CeO<sub>2</sub>で促進されたアルミナビーズをリチウム及びPtとRhで処理した。

実施例 18

本実施例では、トヨタの特公昭56-102940号の実施例8における如き一般的な含浸順序及び材料を用い、リチウムを貴金属の後に添加して触媒を製造した。

Pt-Rhのビーズ触媒のバッチを次の如く製造した：実施例1における担体Aと同一のセリアーアルミナビーズ300gに、Pt 213.5mg及びRh 17.8mgをそれぞれクロル白金酸及び三塩化ロジウムの形で含有する水溶液125mlを噴

霧した。この含浸溶液はpH 1.50を有した。110℃で空気乾燥し且つ500℃で1時間空気焼成した後、ビーズに、Li<sub>2</sub>O 2.89gを含有する水性硝酸リチウム溶液125mlを再び噴霧した。得られたビーズを110℃で乾燥し、通流H<sub>2</sub>(5重量%) / N<sub>2</sub>中に於いて約388℃で1時間還元することによって活性化させた。この触媒の金属付着量(金属/g/触媒)はPt 0.712及びRh 0.0593であった。ビーズ担体は2.9重量%のCeO<sub>2</sub>、2.0重量%のLi<sub>2</sub>O及び残りAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなった。

実施例 19

本実施例では、実施例18と同一の金属及び促進剤付着量用いて触媒を調製した。しかしながら、こ場合にはリチウムを貴金属と一緒に添加し、貴金属を本発明による好適なスルフィト錯体系を用いて付着させた。

Pt-Rhのビーズ触媒を次の如く方法Aに従って製造した：実施例1における担体Aと同一の

セリアーアルミナビーズ300目に、硝酸リチウム(分析99%)13.45gを脱イオン水に溶解し、次いで二塩基性クエン酸アンモニウム6ミリモル、実施例1の溶液B14.24gを添加し、125mlまで希釈することによって調製した水溶液を噴霧した。この含浸溶液は3.36のpHを有した。110℃で風乾した後、ビーズに、二塩基性クエン酸アンモニウム4.5ミリモル、溶液B56.94g及び実施例1の溶液C8.90gを含有する水溶液119mlを再び噴霧した。得られたビーズを110℃で乾燥し、通流するH<sub>2</sub>(5容積%) / N<sub>2</sub>中、約388℃で1時間還元することによって活性化させた。この触媒の全組成は実施例18のそれと同一であった。

#### 実施例20

実施例18及び19で製造した2種のビーズ触媒のそれぞれの8.5ml試料を、実施例17と同一方法に従って90時間バルセーターで劣化させた。但し劣化条件を次のように2つの点で変更し

た: 燃料のn-ヘキサンはPb 0.132% / I, P 0.040% / I及びS 0.04重量% 含有した。また劣化装置の壁温を、566℃で75分間及び732℃で15分間という具合にサイクルさせた。実施例17と同一の方法での劣化前後において各触媒試料を評価した。結果を第X表に示す。すべてのデータは、本発明に従って製造した触媒の劣化前後におけるHC、CO及びNO転化率がトヨタの特許の方法で製造した触媒と比べて優秀なことを示している。第X表で比較する結果は、ペレットのTWCの性能を制御する最も重要な因子が金属の侵入の深さ、又はもっと正確にはペレット内での金属深度勾配であるという事実を明白に示している。



第X表

90時間の促進バルセーター劣化試験の前後のPt-Rh触媒の性能

下記実施 例の触媒	金属の侵入 の深さ <sup>a</sup>	前	富(R=0.7)			化学量論的(R=1.0)			貧(R=1.5)		
			後	HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO
18	520	B	84	67	81	88	78	88	87	87	45
18	520	A	76	46	73	76	58	56	76	70	35
19	265	B	90	73	89	92	85	76	91	92	54
19	265	A	82	50	78	83	63	62	82	78	40

<sup>a</sup>) SnCl<sub>4</sub>溶液着色法を用い、顕微鏡での検査に基づきミクロン単位で評価

上述の詳細な記述は單なる例示の目的で示したものであり、その多くの改変は本発明の精神を離れずして行ないえないということが理解される。

特許出願人 ダブリュー・アール・グレイス・

　　アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平吉

